

SURFACE TREATMENT AGENT AND BASE MATERIAL TREATED THEREWITH

Patent Number: JP11181412
Publication date: 1999-07-06
Inventor(s): YONEDA TAKASHIGE; FURUKAWA YUTAKA
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ■ JP11181412 ←
Application Number: JP19970355585 19971224
Priority Number(s):
IPC Classification: C09K3/18
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface treatment agent eliminating adverse effects caused by water, excellent in water repellency, a water-drop falling property and chemical resistance, and suitable for treating the surface of glass and others, by including a specific fluorinated silicone compound (hydrolysate).

SOLUTION: This surface treatment agent includes a fluorinated silicone compound (hydrolysate) of formula III [RA is a fluorinated organic group of formula I (see below); RB is a hydrolyzable group-containing organic group of formula II (see below); R<10> is a monovalent organic group except for formulae I and II; (p) and (q) are each an integer of ≥ 1 ; (r) is an integer of ≥ 0] or the like, essentially having an organosiloxane unit S<1> obtained by directly linking a fluorinated group expressed by formula I (R<1> is a 1-30C alkyl; A<1> is a 1-30C fluorinated divalent organic group; B<1> is a 2-30C divalent organic group containing no fluorine) to a silicon atom forming the organosiloxane unit and an organosiloxane unit S<2> obtained by directly linking a hydrolyzable group-containing organic group expressed by formula II [R<2> is a monovalent organic group; X<1> is a monovalent hydrolyzable group; (a) is an integer of ≥ 1 ; (b) is 1-3] to the above silicon atom.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-181412

(43)公開日 平成11年(1999)7月6日

(51)Int.Cl.⁸

C09K 3/18

識別記号

104

FI

C09K 3/18

104

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願平9-355585

(22)出願日 平成9年(1997)12月24日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 米田 貴重

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 古川 豊

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 表面処理剤および処理基材

(57)【要約】

【課題】 基材表面に優れた撥水性および水滴転落性を付与しうる表面処理剤を提供する。

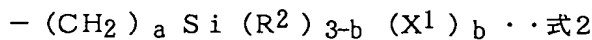
【解決手段】 $-(CH_2)_3(CF_2)_7CH_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、および、 $-(CH_2)_3SiCl_3$ 等の基がオルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に直接結合した単位、を必須とする含フッ素シリコン化合物および／または該化合物の部分加水分解生成物、を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記オルガノシロキサン単位 (S^1) および下記オルガノシロキサン単位 (S^2) を必須とする含フッ素シリコン化合物および/または該含フッ素シリコン化合物の加水分解生成物、を含むことを特徴とする表面処理剤。

オルガノシロキサン単位 (S^1) : オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に下式1で表される含フッ素基が直接結合したオルガノシロキサン単位。

オルガノシロキサン単位 (S^2) : オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に下式2で表される加水分解性基含有有機基が直接結合したオルガノシロキサン単位。



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

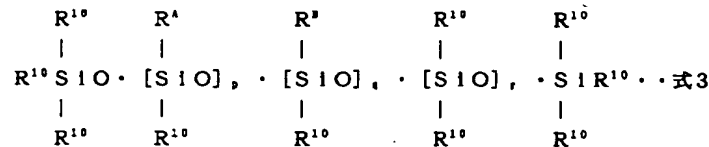
R^1 : 炭素数1~30のアルキル基。

A^1 : 炭素数1~30の含フッ素2価有機基。

B^1 : 炭素数2~30のフッ素不含2価有機基。

R^2 : 1価有機基。

*20



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^A : 式1で表される含フッ素有機基。

R^B : 式2で表される加水分解性基含有有機基。

R^{10} : 式中の R^{10} は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、式1および式2以外の1価有機基。

p : 1以上の整数。

q : 1以上の整数。

r : 0以上の整数。

【請求項7】請求項1、2、3、4、5、または6記載の表面処理剤を基材表面に塗布し乾燥させることにより得られた処理基材。

【請求項8】基材表面がガラス表面である請求項7記載の処理基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基材表面に優れた撥水性および水滴転落性を付与する表面処理剤、および表面処理された処理基材に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス、プラスチック、セラミックス、金属等の各種基材、また、表面処理層を有する各種基材は各種分野で使用されているが、基材表面での水のもたらす悪影響が問題となっている。

【0003】たとえば、電車、自動車、船舶、航空機等

* X^1 : 1価加水分解性基。

a : 1以上の整数。

b : 1、2または3。

【請求項2】 R^1 がメチル基またはエチル基である請求項1記載の表面処理剤。

【請求項3】 A^1 が $-(CF_2)_n-$ (ただし、nは1~30の整数。) からなる基である請求項1または2記載の表面処理剤。

【請求項4】 B^1 が $-(CH_2)_m-$ (ただしmは1~16の整数。) からなる基である請求項1、2、または3記載の表面処理剤。

【請求項5】 X^1 がアルコキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、またはカルバモイル基である請求項1、2、3、または4記載の表面処理剤。

【請求項6】含フッ素シリコン化合物が下式3で表される請求項1、2、3、4、または5記載の表面処理剤。ただし、式3中のオルガノシロキサン単位の連なり方はブロックであってもランダムであってもよい。

【化1】

の輸送機器における外板、窓ガラス、鏡、表示機器表面等の外装部材、計器盤表面材等の内装部材、その他の物品の表面は常に清浄であることが好ましい。輸送機器物品の表面に雨滴、ほこり、汚れ等が付着したり、大気中の湿度、温度の影響で水分が凝縮すると、その外観が損なわれる問題がある。また、人の目に直接触れる表面であったり、人が直接接する表面であると、不快感や衛生上の問題も生じる。さらには、輸送機器物品が有する本来の機能を著しく低下させる問題もある。特に、輸送機器用物品が透明性、透視性を要求される物品(たとえば、窓ガラス、鏡等)である場合には、透明性、透視性の低減はその物品の本来の目的を達成できない問題がある。

【0004】ほこり、汚れ、水等を除去するための手段(たとえば、拭きとり、ワイパによる除去)は、表面に微細な傷を付けることがある。また、ほこり、汚れ、水等にとまわれる異物粒子が傷を一層著しいものにすることもある。さらに、ガラス表面に水分が付着した場合には水分中にガラス成分が溶出し、表面が浸食される

(いわゆる焼けを生じる)ことはよく知られている。この焼けを除去するために強く摩擦することは表面に微細な凸凹を生じさせることにつながる。また、焼けが激しく生じたガラスや、表面に微細な凸凹を生じたガラスからなる透視部は、本来の機能が低下し、また、その表面での光の散乱が激しく、視野確保の点で不都合が生じる

問題がある。

【0005】その他、ほこり、汚れ、水は輸送機器物品の表面に有害な影響を与えて、損傷、汚染、着色、腐食等を促進させ、また、輸送機器物品の電気特性、機械特性、光学的特性等の変化を誘発する問題もある。この種の悪影響は輸送機器物品に限らず、建築・建築用物品、電気・電子機器用物品等の各種の分野で問題となっている。

【0006】こうした問題を解決するために、水滴の付着をなくし、その悪影響を排除する性質（以下これらを単に撥水性という）を基材表面に付与するために、シリ

コーン系ワックスやオルガノシロキサン化合物、界面活性剤等を直接塗布して撥水性を付与する提案等が従来よりなされている。

【0007】たとえば、アルキルポリシロキサンおよび酸よりなる撥水組成物（特公昭50-15473）、有機溶媒および金属ハロゲン化物からなる撥水性処理剤（特開昭55-9652）、塩素原子含有シロキサン化合物を含有する撥水組成物（特開昭55-78080、特開昭55-90580）、アミノ変性シリコーンオイルと界面活性剤とを含有する撥水剤（特開平5-301742）、末端にペルフルオロアルキル部分を有する化合物を必須成分とする撥水撥油剤（特開平2-138262、特開平2-248480）、フルオロアルキルシラン、不溶性微粉末、アルコール系溶剤および酸またはアルカリよりなる撥水剤（特開平8-277388）等がある。

【0008】しかし、従来の撥水処理剤は、塗布時にムラが発生しやすかったり、基材への付着性が不足しているため、効果が長期間持続せず、適用範囲が限定されていた。特に、末端にペルフルオロアルキル部分を有する化合物を必須成分とする従来の撥水処理剤は優れた撥水性、耐久性を発現するものの水滴転落性が悪く、実用性が不足していた。

【0009】また、すでに使用されている物品に撥水性、水滴転落性を付与する場合には、各物品に常温で直接塗布するだけで撥水性、水滴転落性を付与する必要がある。たとえば、すでに市販されている自動車用フロントガラスに処理を行う場合、各自動車のフロントガラスを全て入れ替えることは経済的な理由からできない。また、塗布後に自動車全体を焼成することは現実的に不可能である。しかし、従来提案された処理剤においては常温で直接塗布するだけの撥水処理では性能の点から問題があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の従来の撥水剤が有する欠点を解消し、多種類の基材に対して優れた撥水性、特に優れた水滴転落性を付与できる表面処理剤、および該表面処理剤により処理された処理基材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の問題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造単位を有する化合物または該化合物の加水分解生成物を必須成分とする表面処理剤で基材表面を処理することにより、撥水性、水滴転落性、密着性（耐久性）、耐摩耗性、および耐薬品性に優れた基材が得られることを見出した。すなわち本発明は、下記オルガノシロキサン単位（ S^1 ）および下記オルガノシロキサン単位（ S^2 ）を必須とする含フッ素シリコーン化合物および／または該含フッ素シリコーン化合物の加水分解生成物、を含むことを特徴とする表面処理剤、該表面処理剤により処理された処理基材を提供する。

【0012】オルガノシロキサン単位（ S^1 ）：オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に下式1で表される含フッ素基が直接結合したオルガノシロキサン単位。オルガノシロキサン単位（ S^2 ）：オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に下式2で表される加水分解性基含有有機基が直接結合したオルガノシロキサン単位。

【0013】

$-B^1-A^1-R^1$ ・式1

$-(CH_2)_a-Si(R^2)_3-b(X^1)_b$ ・式2

ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^1 ：炭素数1～30のアルキル基。

A^1 ：炭素数1～30の含フッ素2価有機基。

B^1 ：炭素数2～30のフッ素不含2価有機基。

R^2 ：1価有機基。

X^1 ：1価加水分解性基。

a ：1以上の整数。

b ：1、2または3。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明におけるシリコーン化合物とは、シロキサン単位に有機基が1以上結合したオルガノシロキサン単位が2以上連なった構造を基本骨格とする化合物をいう。また、有機基とは、炭素原子を含む基をいう。

【0015】本発明の表面処理剤は、特定の含フッ素シリコーン化合物を必須成分として含む。該含フッ素シリコーン化合物は、オルガノシロキサン単位（ S^1 ）およびオルガノシロキサン単位（ S^2 ）を必須とする。オルガノシロキサン単位（ S^1 ）は、オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に式1で表される含フッ素基が直接結合したオルガノシロキサン単位である。

【0016】オルガノシロキサン単位（ S^1 ）中の含フッ素基（式1）は、優れた撥水性、水滴転落性を発現するのに必須な構造単位である。含フッ素基（式1）は、末端アルキル部分と含フッ素2価有機基部分と2価の有機基部分を構成要素とする点において特徴を有する基であり、従来より撥水性材料として提案されているアルキ

ル基を有する化合物、末端ペルフルオロアルキル部分を有する化合物中の基とは異なる基である。

【0017】式1中に存在する末端アルキル基(R^1)は炭素数1~30のアルキル基であり、良好な水滴転落性を発現させる基である。 R^1 としては、撥水性、耐久性の観点からメチル基またはエチル基が好ましい。

【0018】式1中に存在する含フッ素2価有機基(A^1)は炭素数1~30の含フッ素2価有機基であり、良好な撥水性、水滴転落性、耐久性を発現させる基である。含フッ素2価有機基とは、フッ素原子を含む2価有機基をいい、2価ヘテロ原子を含む2価炭化水素基、置換された2価炭化水素基、または非置換2価炭化水素基、中の水素原子の1個以上がフッ素原子に置換された基が好ましい。

【0019】2価ヘテロ原子を含む2価炭化水素基としては、2価ヘテロ原子としてエーテル性酸素原子($-O-$)またはチオエーテル性イオウ原子($-S-$)を含む2価炭化水素基が好ましい。2価ヘテロ原子は、炭化水素基の炭素-炭素結合間に挿入されていてもよく、炭化水素基末端の炭素原子に結合していてもよい。また、置換された2価炭化水素基としては、2価炭化水素基の水素原子の1個以上がカルボニル基、エポキシ基、カルバモイル基、N-アルキルカルバモイル基、アルコシカルボニル基、および水酸基から選ばれる基で置換された2価炭化水素基が好ましい。

【0020】含フッ素2価有機基(A^1)の構造は、直鎖構造、環部分または分岐部分を有する構造のいずれでもよく、直鎖構造が好ましい。分岐部分を有する構造である場合には、分岐部分の炭素数が4以下であるのが好ましい。

【0021】含フッ素2価有機基(A^1)としては、2価炭化水素基中または2価ヘテロ原子を含む2価炭化水素基中の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基が好ましい。さらに A^1 は、アルキレン基中またはヘテロ原子を含むアルキレン基中の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基である「2価ヘテロ原子を含んでもよいポリフルオロアルキレン基」が好ましい。

【0022】2価ヘテロ原子を含んでもよいポリフルオロアルキレン基中のフッ素原子数は、 $[(2\text{価ヘテロ原子を含んでもよいポリフルオロアルキレン基中に存在するフッ素原子数}) / (2\text{価ヘテロ原子を含んでもよいポリフルオロアルキレン基に対応する、同一炭素数の2価ヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基に含まれる水素原子数}) \times 100 (\%)]$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

【0023】さらに、含フッ素2価有機基(A^1)としては、撥水性、水滴転落性、および耐久性の観点から、アルキレン基中またはヘテロ原子を含むアルキレン基中

の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基である

「2価ヘテロ原子を含んでもよいペルフルオロアルキレン基」が好ましい。

【0024】2価ヘテロ原子を含んでもよいペルフルオロアルキレン基は、 $-CF_2-$ を含む基が好ましく、特に $-(CF_2)_n-$ (n は1~30の整数。)からなる基、該基を部分構造とする基、または、 n が2以上である $-(CF_2)_n-$ の炭素-炭素結合間または片末端にエーテル性酸素原子またはチオエーテル性イオウ原子が結合した基が好ましく、とりわけ $-(CF_2)_n-$ (n は1~30の整数であり、4~8が好ましい。)からなる基が好ましい。

【0025】式1中の B^1 は、炭素数2~30のフッ素不含(フッ素を含まない)2価有機基を示し、良好な撥水性、水滴転落性、耐久性を発現しうる構造単位である。フッ素不含2価有機基(B^1)は、直鎖構造、または、環部分または分岐部分を有する構造のいずれでもよく、直鎖構造が好ましい。分岐部分を有する構造である場合には、分岐部分が炭素数4以下であるのが好ましい。

【0026】フッ素不含2価有機基(B^1)としては、前記式1中の説明中の記載中にある2価ヘテロ原子を含む2価炭化水素基、置換された2価炭化水素基、非置換2価炭化水素基のほか、2価炭化水素基の炭素-炭素原子間または末端炭素原子に $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NH-$ 等の基が存在する基が好ましい。

【0027】フッ素不含2価有機基(B^1)は、撥水性、水滴転落性、耐久性の観点から $-(CH_2)_m-$ (ただし m は1~16の整数であり、2~4が好ましい。)を含む2価有機基であるのが好ましく、特に $-(CH_2)_m-$ (ただし、 m は前記の意味を示す。)からなる基が好ましい。

【0028】さらに、本発明における式1は、炭素数の総数が3~60である場合が好ましく、特に6~18である場合が好ましい。また、式1中に存在するフッ素原子の総数は、 A^1 が、含フッ素2価有機基に対応する同一炭素数のフッ素不含2価炭化水素基であると仮定した場合の該式 A^1 中に存在する水素原子に対する割合

(%)で表現した場合に、40%以上が好ましく、特に60%以上が好ましい。

【0029】以下に式1の具体例を挙げるが、これらに限定されない。なお、下式中の R^1 は炭素数1~30のアルキル基であり、メチル基またはエチル基が好ましい。 c は1~20の整数、 d は1~20整数であり、 $(c+d)$ は1~30の整数である。 e は2~20の整数、 f が0~20の整数、 g は0~20の整数であり、 $(f+g)$ は2~30の整数、 h は1~29の整数である。

【0030】

【化2】 $R^1 (CF_2)_c (CH_2)_e -$ 、 $R^1 (CF$

2) c O (CF₂)_d (CH₂)_e -, R¹ (CF₂)_c S (CF₂)_d (CH₂)_e -, R¹ (CF₂)_c (CH₂)_f O (CH₂)_g -, R¹ (CF₂)_c (CH₂)_f S (CH₂)_g -, R¹ (CF₂)_c (CH₂)_f NH (CH₂)_g -, R¹ (CF₂)_c CONH (CH₂)_e -, R¹ (CF₂)_c CONH (CH₂)_f NH (CH₂)_g -, R¹ (CF₂)_c (CH₂)₂ OCO (CH₂)_f S (CH₂)_g -, R¹ (CF₂)₂ O [CF (CF₃) CF₂ O]₃ --CF (CF₃) CONH (CH₂)_h -.

【0031】含フッ素シリコン化合物中のオルガノシロキサン単位 (S¹) は、オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に式1で表される含フッ素基が直接結合したオルガノシロキサン単位である。

【0032】オルガノシロキサン単位 (S¹) の具体例としては、つぎの例が挙げられる。(R^A)₃ Si O_{1/2}、(R^A)₂ (R¹⁰) Si O_{1/2}、(R^A) (R¹⁰)₂ Si O_{1/2}、(R^A) (R¹⁰) Si O_{2/2}、および (R^A)₂ Si O_{2/2}、(R^A) Si O_{3/2} 等。

【0033】ただし、R^A は式1で表される基を、R¹⁰ は1価有機基を示し、同一シロキサン単位中に2個以上存在する場合には、同一であっても異なってもよい。R¹⁰としては、前記の式1で表される基、および、後記の式2で表される基以外の基 (以下、他の1価有機基と記す) が好ましく、アルキル基または末端にペルフルオロアルキル基を有するポリフルオロアルキル基が好ましい。ここで、ポリフルオロアルキル基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいい、ペルフルオロアルキル基とはアルキル基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換された基をいう。

【0034】他の1価有機基 (R¹⁰) の具体例としては、以下の基が挙げられ、オルガノシロキサン単位 (S¹) のR¹⁰としては、入手または合成の容易さからメチル基が望ましい。-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)₂(CF₂)₃CF₃、-(CH₂)₃(CF₂)₃CF₃、-(CH₂)₂(CF₂)₇CF₃、-(CH₂)₃(CF₂)₇CF₃。

【0035】本発明における含フッ素シリコン化合物は、オルガノシロキサン単位 (S¹) とともに、オルガノシロキサン単位 (S²) を必須とする。オルガノシロキサン単位 (S²) は、オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に式2で表される加水分解性基含有基が直接結合したオルガノシロキサン単位である。オルガノシロキサン単位 (S²) は基材との密着性を発現しうる単位である。

【0036】式2中のR²としては、入手の容易さからメチル基が望ましい。また、式2中のX¹としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、イソシアネート基、またはカルバモイル基が好ましく、特に表面処理剤を室温で処

理した場合の性能発現を望む場合には、ハロゲン原子またはイソシアネート基が好ましく、処理後に加熱処理を行う場合には、作業環境等の点からアルコキシ基が望ましい。ハロゲン原子としては塩素原子が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基またはエトキシ基が好ましい。

【0037】なお、本明細書においてはイソシアネート基が加水分解性基としての性質を示すか否かによらず、イソシアネート基を加水分解性基に含めて記載する。また式2中のaは1~5の整数が好ましく、bは3が好ましい。式2の具体例としては、以下の基が挙げられる。

【0038】

【化3】-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、-(CH₂)₂Si(OCH₂CH₃)₃、-(CH₂)₂Si(CH₃)(OCH₂CH₃)₂、-(CH₂)₂Si(CH₃)₂(OCH₂CH₃)、-(CH₂)₂SiCl₃、-(CH₂)₂Si(CH₃)Cl₂、-(CH₂)₂Si(CH₃)₂Cl、-(CH₂)₂Si(NCO)₃、-(CH₂)₂Si(CH₃)(NCO)₂、-(CH₂)₂Si(CH₃)₂(NCO)。

【0039】オルガノシロキサン単位 (S²) は、オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に式2で表される加水分解性基含有基が直接結合した単位であり、つぎの例が挙げられる。(R^B)₃ Si O_{1/2}、(R^B)₂ (R¹⁰) Si O_{1/2}、(R^B) (R¹⁰)₂ Si O_{1/2}、(R^B) (R¹⁰) Si O_{2/2}、および (R^B)₂ Si O_{2/2}、(R^B) Si O_{3/2} 等。ただし、R^B は式2で表される基を、R¹⁰は1価有機基を示し、他の1価有機基が好ましい。オルガノシロキサン単位 (S²) 中のR¹⁰としては、メチル基が好ましい。

【0040】含フッ素シリコン化合物中に含まれるオルガノシロキサン単位 (S¹) およびオルガノシロキサン単位 (S²) の割合は、オルガノシロキサン単位 (S¹) とオルガノシロキサン単位 (S²) との含量に対して、オルガノシロキサン単位 (S¹) が5~99重量%であるのが好ましく、特に80~95重量%であるのが好ましい。

【0041】本発明における含フッ素シリコン化合物は、オルガノシロキサン単位 (S¹) およびオルガノシロキサン単位 (S²) 以外のオルガノシロキサン単位 (S³) を含んでいてもよい。

【0042】オルガノシロキサン単位 (S³) としては、オルガノシロキサン単位を形成するケイ素原子に結合するオルガノ基が他の1価有機基のみであるオルガノシロキサン単位であるのが好ましい。該オルガノシロキサン単位 (S³) としては、つぎの例が挙げられる。

(R¹⁰)₃ Si O_{1/2}、(R¹⁰)₂ Si O_{2/2}、(R¹⁰) Si O_{3/2}。

ただし、R¹⁰は他の1価有機基を示し、同一単位中に2個以上存在する場合には、同一であっても異なっている

10

20

30

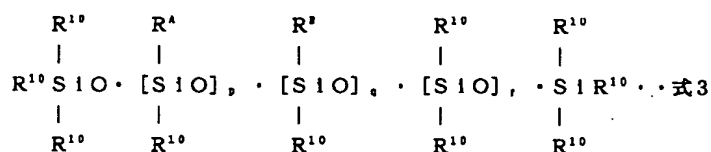
40

50

もよく、同一であるのが好ましい。オルガノシロキサン単位 (S^3) 中の R^{10} としては、アルキル基または末端にペルフルオロアルキル基を有するポリフルオロアルキル基が好ましい。

【0043】含フッ素シリコン化合物がオルガノシロキサン単位 (S^3) を含む場合には、化合物中に10～90重量%であるのが好ましく、特に20～80重量%であるのが好ましい。

【0044】含フッ素シリコン化合物は、オルガノシ*



【0046】ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^A : 式1で表される含フッ素有機基。

R^B : 式2で表される加水分解性基含有有機基。

R^{10} : 式中の R^{10} は、同一であっても異なってもよく、それぞれ独立して他の1価有機基。

p : 1以上の整数。

q : 1以上の整数。

r : 0以上の整数。

【0047】式3における各オルガノシロキサン単位の連なり方は、ブロック状であってもランダム状であってもよい。以下に記載する他のシリコン化合物においても同様である。

【0048】式3における p は1～1000の整数が好ましく、 q は1～100の整数が好ましく、 r は1～1000の整数が好ましい。また、 p 、 q 、および r のそれぞれの比 [$p : q : r$ (モル比)] は、[1 : (0.5～3) : (0.01～0.1)] が好ましく、特に [1 : (1～2) : (0.02～0.05)] が好ましい。さらに、化合物 (式3) の分子量としては、該化合物の粘度が10～10000 cSt となる分子量が好ましく、特に20～1000 cSt となる分子量が好ましい。

【0049】本発明における含フッ素シリコン化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、下式中の p および q は、それぞれ1以上の整数を示し、 r は0以上の整数を示す。また、同一化合物中に2つの r が存在する場合には、同一であっても異なってもよい。

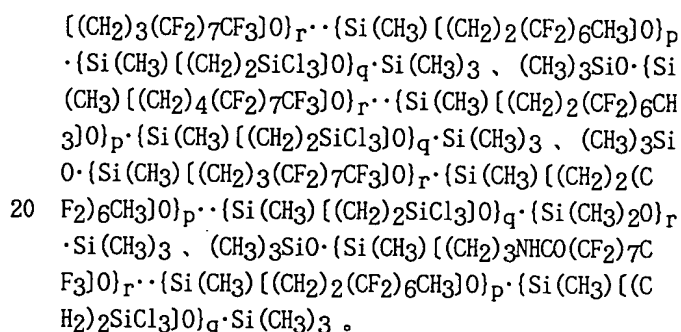
【0050】

【化5】 $(CH_3)_3SiO \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2(CF_2)_6CH_3]O\}_p \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2SiCl_3]O\}_q \cdot Si(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_3SiO \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2(CF_2)_6CH_3]O\}_p \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_3]O\}_q \cdot Si(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_3SiO \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2(CF_2)_6CH_3]O\}_p \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2Si(NCO)_3]O\}_q \cdot Si(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_3SiO \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2(CF_2)_6CH_2CH_3]O\}_p \cdot \{Si(CH_3)[(CH_2)_2SiCl_3]O\}_q \cdot Si(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_3SiO \cdot \{Si(CH_3)$

*ロキサン単位 (S^1) の1種以上およびオルガノシロキサン単位 (S^2) の1種以上、および必要に応じてオルガノシロキサン単位 (S^3) の1種以上が、直鎖状または分岐状に連なった構造であるのが好ましく、特に直鎖状に連なった構造であるのが好ましく、とりわけ下式3で表される化合物であるのが好ましい。

【0045】

【化4】



【0051】本発明の表面処理剤は、上記の含フッ素シリコン化合物および/または該含フッ素シリコン化合物の加水分解生成物を必須成分として含む。含フッ素シリコン化合物の加水分解生成物とは、含フッ素シリコン化合物と水との反応により生成する化合物をいう。具体的には、オルガノシロキサン単位 (S^2) 中の1価加水分解性基 (X^1) と水とが反応して、該加水分解性基 (X^1) の一部または全部がOH基に変化した化合物、または該OH基に変化した化合物の2種以上が脱水縮合して $-Si-O-Si-$ 結合を形成して生成した化合物が挙げられる。

【0052】含フッ素シリコン化合物を加水分解する方法としては、公知の方法が採用される。たとえば、フッ素シリコン化合物と水とを単に混合する方法、含フッ素シリコン化合物と水とを酸存在下で混合する方法、含フッ素シリコン化合物と水とをアルカリ存在下で混合する方法が挙げられる。これらのうち、表面処理剤としての液寿命、膜物性等の観点から、含フッ素シリコン化合物と水とを酸存在下で混合する方法が好ましい。

【0053】含フッ素シリコン化合物と水とを酸存在下で混合する方法を採用する場合、水の量としては、含フッ素シリコン化合物中に存在する1価加水分解性基 (X^1) の等モル～500倍モルが好ましい。酸としては、硝酸、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、または酢酸等が好ましく、酸量は、水に対して0.005～10重量%が好ましい。酸量が多すぎると、作業時の安全性

に問題が生じるおそれがある。さらに、加水分解時には、有機溶剤を存在させるのが好ましい。有機溶剤量は、含フッ素シリコン化合物の濃度が反応系中に0.05～10重量%となるような量とするのが好ましい。該有機溶剤は、加水分解後に除去せず、そのまま表面処理剤中に含ませるのが好ましい。

【0054】また、含フッ素シリコン化合物をそのまま、すなわち加水分解せずに表面処理剤中に含ませる場合においても、表面処理剤中には、有機溶剤を含ませて含フッ素シリコン化合物の濃度が0.05～10重量 10 %となるようにするのが好ましい。

【0055】表面処理剤中に含ませうる有機溶剤としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤、カルピトール系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、またはハロゲン化炭化水素系溶剤等が挙げられる。これら有機溶剤は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。有機溶剤は、表面処理剤を適用する基材の耐溶剤性、基材の大きさ（溶剤の蒸発速度）、経済性等を加味して適宜選択するのが好ましい。

【0056】本発明の表面処理剤中には、目的に応じて 20
他の有機ケイ素化合物や添加剤等を加えてもよい。添加
剤としては、つぎの例が挙げられる。シリカ、アルミ
ナ、ジルコニア、チタニア、またはスズ等の金属酸化物
の超微粒子。各種樹脂。着色が必要な場合には、染料、
顔料。酸化防止剤、紫外線吸収剤。導電性、帯電防止性
等を付与したい場合には、目的に応じた抵抗値の得られ
る材料として酸化スズ、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$)、酸化亜鉛等。

【0057】また、本発明の表面処理剤中に含ませうる他の有機ケイ素化合物としては、従来より公知の撥水性を有する有機ケイ素化合物が挙げられる。撥水性を有する有機ケイ素化合物としては、下式4で表されるケイ素化合物が挙げられる。

【0058】 $(R^3)_a Si(X^2)_{4-a} \cdots$ 式4

ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R³ : 炭素数1～20の1価有機基であり、式中に2個以上存在する場合には、同一であっても異なってもよい。

$a : 0, 1, 2$ または 3 。

X² : 反応性基。

【0059】式4中の R^3 は、前記の他の1価有機基が好ましく、 a は0、1、または2が好ましく、 X^2 は加水分解性基が好ましく、特に前述の X^1 と同様の基が好ましい。式4で表されるケイ素化合物の具体例としては下記化合物が挙げられる。

【0060】

[化6] $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{X}^2)_3$ 、 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{X}^2)_3$ 、 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{X}^2)_3$ 、 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{X}^2)_3$ 、 $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)$ 50

3 (CH₂)₃ Si (X²)₃, CF₃ (CF₂)₅
(CH₂)₃ Si (X²)₃, CF₃ (CF₂)₇ (C
H₂)₃ Si (X²)₃, CF₃ (CF₂)₇ (CH
2)₄ Si (X²)₃, CF₃ (CF₂)₄ O (CF
2)₂ (CH₂)₂ Si (X²)₃, CF₃ (CF₂)
4 O (CF₂)₂ (CH₂)₃ Si (X²)₃, CF₃
(CF₂)₇ (CH₂)₂ O (CH₂)₃ Si (X²)
3, CF₃ (CF₂)₇ CONH (CH₂)₂ Si (X
2)₃, CF₃ (CF₂)₇ CONH (CH₂)₃ Si
(X²)₃, CF₃ (CF₂)₃ O [CF (CF₃) C
F (CF₃) O]₂ --CF₂ CONH (CH₂)₃ S
i (X²)₃.

【0061】

$[\text{H}7] \text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_5 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 (\text{CH}_2)_4 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CF}_2)_2 (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_4 (\text{CH}_2)_2 \text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_2 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_7 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CF}_3 (\text{CF}_2)_3 \text{O} [\text{CF} (\text{CF}_3) \text{CF} (\text{CF}_3) \text{O}]_2 - \text{CF}_2 \text{CONH} (\text{CH}_2)_3 \text{Si} (\text{CH}_3) (\text{X}^2)_2$, $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{Si} (\text{X}^2)_3$, $\text{Si} (\text{X}^2)_4$.

【００６２】また、本発明の表面処理剤中には、ジメチルポリシロキサン、加水分解性基等の反応性基を有するシリコンオイル、等も含ませうる。表面処理剤中に含ませうる他の有機ケイ素化合物や添加剤等は、含フッ素シリコン化合物または含フッ素シリコン化合物の加水分解生成物との反応性、相溶性を考慮して選択される。他の有機ケイ素化合物や添加剤の量は、表面処理剤中に０．０１～２０重量％が好ましい。この量が多すぎると、表面処理剤から形成される被膜の水滴転落性、耐摩耗性を低下させるおそれがある。

【0063】本発明の表面処理剤は、基材表面に処理して基材表面に優れた性質を付与する。基材表面への処理方法としては、通常の場合、基材表面に塗布し、乾燥させることにより実施されうる。

【0064】基材表面には、特別な前処理をする必要はないが、目的に応じて前処理をしてもよい。前処理としては、水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液等によるアルカリ処理、フッ酸水溶液または塩酸水溶液による酸処理、プラズマ照射またはコロナ放電等に

よる放電処理、酸化セリウムまたはアルミナ等の各種研磨剤による研磨処理またはブラスト処理が挙げられる。

【0065】表面処理剤を塗布する場合の方法としては、はけ塗り、流し塗り、回転塗布、浸漬塗布、スプレー塗布、スキージ塗布、または各種印刷塗布等の方法が採用される。また、塗布後の乾燥条件としては、常温の大气中での乾燥で充分であり、該条件を採用できることは経済的な利点でもある。また、乾燥速度を速める目的や効果の持続性を高める目的で加熱乾燥してもよい。加熱乾燥する場合、加熱温度は基材の耐熱性を考慮して選択すればよく、60～400℃程度が好ましい。また、加熱時間は、1～60分程度が好ましい。

【0066】表面処理剤の処理により形成される被膜の厚さは特に限定されず、できるだけ薄いのが好ましい。具体的な膜厚は単分子膜～2μmが好ましく、特に単分子膜～0.1μmが好ましい。膜厚は、表面処理剤の成分濃度、塗布条件、加熱条件等により制御できる。

【0067】表面処理剤を処理する基材としては、無機材料からなる基材、または有機材料からなる基材が挙げられ、ガラス、プラスチック、金属、セラミックス等が好ましい。また、基材としては、無機材料からなる粉体または有機材料からなる粉体等も挙げられる。

【0068】基材としては、無機材料および有機材料を組み合わせた複合材料や積層材料等であってもよい。基材の表面は、基材のそのもの、塗装金属の塗膜、または表面処理層（たとえば、ソルゲル膜、スパッタ膜、CVD膜、蒸着膜等）からなる表面が挙げられる。基材の形状は、目的に応じた任意の形状であってよく、平面状でもよく、全面または一部に曲率を有する形状でもよい。

【0069】本発明の表面処理剤は、常温の処理でも性能を発現するため、すでに使用されていた基材表面に処理して、該基材表面に撥水性および水滴転落性を付与できる。また、処理条件を変更することにより、基材表面に撥油性、潤滑性、離型性、低反射性、または電気絶縁性等の機能を付与する。また、表面処理剤中に含まれる含フッ素シリコン化合物は、透明性に優れるため、基材そのものの外観を損なわない利点もある。基材表面に形成される被膜は、耐薬品性、耐摩耗性にも優れている。

【0070】本発明の表面処理剤を用いて基材表面を処理して得られた処理基材の用途としては、下記用途が挙げられる。自動車の窓、船舶の窓、航空機の窓、鏡、車体、建築用の窓、鏡、光学レンズ、眼鏡レンズ、ガラス容器、テレビのブラウン管、液晶画面、ホットプレートや電子レンジや炊飯器等の電子・電化製品、化粧品用粉体、繊維製品、布製品、皮革製品、木材製品、石材製品、紙製品、印刷機の版やノズル、塗料用添加剤、衛生陶器、食器、花器、水槽、サッシ、農業用シート。

【0071】本発明の表面処理剤を処理する基材としては、透明な基材が好ましく、特にガラスが好ましい。さ

らに表面処理剤をガラスに処理して得られた処理ガラスは、輸送機器用物品、建築用物品、または外装用物品として用いるのが好ましい。

【0072】輸送機器用物品としては、電車、バス、トラック、自動車、船舶、または航空機等の輸送機器に使用する物品が好ましい。物品としては、外板、窓ガラス、鏡、視界確保用（CCD）レンズ、表示機器表面、計器盤表面等が挙げられる。輸送機器用物品は、すでに使用された物品であってもよい。

【0073】輸送機器用物品としては、処理ガラスからなる物品、または、処理ガラスが組み込まれた物品が好ましい。処理ガラスからなる物品としては自動車用の窓ガラスが例示できる。処理ガラスが組み込まれた物品としては、処理ガラスを用いた鏡が組み込まれた自動車用バックミラーが例示できる。

【0074】処理ガラスからなる物品、または、処理ガラスが組み込まれた物品の具体例としては、つぎのものが挙げられる。電車においては、ボディ、窓ガラス、パンタグラフ。自動車、バス、またはトラックにおいては、ボディ、フロントガラス、サイドガラス、リアガラス、ミラー、バンパ。船舶、航空機においては、ボディまたは窓ガラス。

【0075】本発明の処理基材を用いた輸送機器用物品においては、処理基材表面の撥水性により、水滴がはじかれる利点がある。また、輸送機器が走行すると、風圧によって水滴が表面上を移動することから、処理基材表面に水滴が止まることによる悪影響を防止できる。処理基材が窓ガラス等の透視野部である場合には、水滴が飛散し視野が確保され、また、輸送機器の安全性が向上する利点もある。さらに、得られる処理基材表面は、水滴転落性に特に優れることから、輸送機器が低速走行または停止しても、視界が確保される利点もある。また、水滴の付着も防止できるため、汚れも付着しにくく、清浄作業回数を低減でき、清浄は容易である。すなわち、基材表面の美観保護が容易にできる。さらに、処理基材表面では水滴が氷結しにくく、水滴が氷結しても容易に解凍される。

【0076】本発明の処理基材を用いた建築用物品または外装用物品としては、建築物に取り付ける物品、または建築物とともに使用される物品が挙げられる。これらの物品としては、窓用ガラス板等の処理基材のみからなる物品、または、ガラス鏡が組み込まれた家具等の処理基材が組み込まれた物品が挙げられる。

【0077】建築物に取り付ける物品としてはつぎの例が挙げられる。窓ガラス板、窓ガラス、鏡、屋根用ガラス板、ドア用ガラス板、ガラス板がはめ込まれたドア、間仕切り用ガラス板、温室用ガラス板、透明プラスチック板からなる窓材または屋根材。処理ガラスを含むセラミックス、セメント、または金属。

【0078】建築物とともに使用される物品としては、

つぎの例が挙げられる。鏡、鏡がはめ込まれた家具、窓ガラスがはめ込まれた陳列棚、ショーケース、家具、什器等。

【0079】本発明の処理基材が用いられた建築用物品または外装用物品においても、表面は、撥水性を有し、水滴は付着しにくく、付着してもその量は少なく、付着した水滴の除去は容易である。また、水滴が氷結する環境下でも氷結せず、氷結したとしても解凍は容易である。さらに、水滴の付着が防止できるため、清浄作業回数を低減でき、清浄は容易である。すなわち、美観保護が容易にできる。また、表面処理剤、基材そのものの外観を損わず、耐薬品性、耐摩耗性にも優れる。

【0080】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。なお、実施例における各種評価は、以下の方法で行った。

【撥水性】水の接触角【単位：度（°）】を測定した。

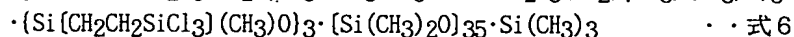
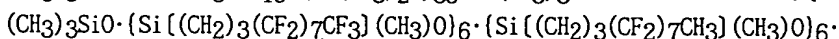
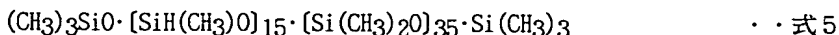
【0081】【水滴転落性】水平（角度0°）に保持したサンプル基板に50μlの水滴を滴下後、サンプル基板を傾けていき、水滴が転がり始めたときの基板と水平面との角度【単位：度（°）】を読み取った。

【0082】【水滴残存性】垂直に立てたサンプル基板に対して20cmの距離に保持したノズルから水を全面に1時間スプレーした後、サンプル基板表面に残存する水滴を肉眼で観察し、以下の基準で評価した。

A：サンプル基板表面に水滴がまったく残らない、

B：サンプル基板表面に水滴が少し残る、

*



【0087】【例2（実施例）】温度計、攪拌機が装着されたガラス製反応容器に酢酸ブチル97.00g、例1で得た化合物（式6）3.00gを入れ25℃で1昼夜攪拌し、生成物を表面処理剤1とした。あらかじめ研磨洗浄されたサイズ10cm×10cm×厚さ3.5mmのソーダライムガラス表面に表面処理剤1の1ccを滴下し、ティッシュペーパーで自動車ワックスがけの要領にて塗り広げ、23℃、湿度45%の条件下で乾燥しサンプル基板1を得た。サンプル基板1の評価結果、およびサンプル基板1の耐久性の評価結果を表1に示す。

【0088】【例3（比較例）】温度計、攪拌機が装着されたガラス製反応容器に酢酸ブチル97.00g、C

* C：サンプル基板表面に水滴がかなり残る、

D：サンプル基板表面で水滴が濡れ広がる。

【0083】【耐久性評価】沸騰水中に6時間浸漬した後の、撥水性、水滴転落性、および水滴残存性を評価した。

【0084】【例1（合成例）】攪拌器、温度計を備えた200ccの4つ口フラスコを、十分に窒素置換し、オイル状の下式5で表されるヒドロシリコン化合物

【ただし、ヒドロシリコン化合物（式5）はランダム重合体である。）を100g入れた。温度を90℃に昇温した後、CF₃（CF₂）₇CH₂CH=CH₂ 75.4gに塩化白金酸を白金として2ppmになるように溶解したものを滴下ロートから滴下した。反応の進行とともに、内温の5℃程度の上昇が観察された。

【0085】つぎにCH₃（CF₂）₇CH₂CH=CH₂を66.6g滴下ロートから滴下したところ、内温の5℃程度の上昇が観察された。つぎにCH₂=CHSiCl₃を13.2g滴下ロートから滴下した。H-Si（2150cm⁻¹）の消失をIRスペクトルにより確認後、4時間後に反応を停止した。活性炭0.5gを入れ室温で1時間攪拌後、濾過し、透明なオイルを得た。得た生成物をNMR、IRにより分析した結果、下式6で表される化合物【ただし、化合物（式6）はランダム重合体である。】であることを確認した。

【0086】

【化8】

F₃（CF₂）₇（CH₂）₂SiCl₃の3.00gを入れ25℃で1昼夜攪拌し、生成物を表面処理剤2とした。表面処理剤2を例2と同様に処理しサンプル基板2を得た。サンプル基板2の評価結果を表1に示す。

【0089】【例4（比較例）】温度計、攪拌機が装着されたガラス製反応容器に酢酸ブチルの97.00g、CH₃（CH₂）₇SiCl₃の3.00gを入れ25℃で1昼夜攪拌し、生成物を表面処理剤3とした。表面処理剤3を例2と同様に処理しサンプル基板3を得た。サンプル基板3の評価結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

例	初 期			耐久性評価		
	撥水性	水滴転落性	水滴残存性	撥水性	水滴転落性	水滴残存性
2	1 0 7	1 2	A	1 0 4	1 4	A
3	1 0 8	2 8	A	1 0 2	3 7	B
4	1 0 9	1 7	A	8 9	3 1	B

【0091】【例5（実施例）】例2で得たサンプル基板1を表2に示す薬品に24時間浸漬し、浸漬後の撥水性、水滴転落性、および水滴残存性を評価した。結果を表2に示す。

【0092】【例6（実施例）】例2で得たサンプル基*

【0093】

【表2】

例	薬 品	撥水性	水滴転落性	水滴除去性
5	メタノール	1 0 6	1 3	A
	アセトン	1 0 7	1 1	A
	1%硫酸水溶液	1 0 8	1 2	A
	1%NaOH水溶液	1 0 5	1 5	A
	海水	1 0 5	1 6	A
6	—	1 0 4	1 2	A

【0094】【例7（実施例）】例2で得たサンプル基板1を200℃で30分加熱した。加熱後のサンプル基板1の撥水性、水滴転落性、および水滴残存性の評価結果を表3に示す。

【0095】【例8（実施例）】温度計、攪拌機が装着されたガラス製反応容器に酢酸ブチルの99.00g、Si(NCO)₄の1.00gを入れ25℃で1昼夜攪拌を継続し、得られた生成物を前処理液1とした。あらかじめ研磨洗浄されたサイズ10cm×10cm×厚さ3.5mmのソーダライムガラス表面に前処理液1を1cc滴下し、ティッシュペーパーで自動車ワックスがけの要領にて塗り広げ、前処理基板1を得た。前処理基板1を25℃、湿度50%の環境下に1時間放置した。さらに例2におけるソーダライムガラスの代わりに前処理基板1を用いて例2と同様に処理を行いサンプル基板4※

※を作成した。サンプル基板4の評価結果を表3に示す。

【0096】【例9（実施例）】温度計、攪拌機が装着されたガラス製反応容器にエチルアルコールの78.80g、Si(OCH₂CH₃)₄の10.40gを入れ25℃で10分間攪拌した。次に0.6重量%硝酸水溶液10.80gを徐々に滴下した。滴下終了後、25℃で1昼夜攪拌を継続し、得られた生成物を前処理液2とした。例8における前処理液1の代わりに前処理液2を用いて同様に処理し前処理基板2を得た。さらに、例2におけるソーダライムガラスの代わりに前処理基板2を用いて例2と同様に処理を行いサンプル基板5を作成した。サンプル基板5の評価結果を表3に示す。

【0097】

【表3】

例	初 期			耐久試験後		
	撥水性	水滴転落性	水滴残存性	撥水性	水滴転落性	水滴残存性
7	1 0 9	1 0	A	1 0 4	1 2	A
8	1 1 0	1 1	A	1 0 8	1 2	A
9	1 1 1	1 0	A	1 0 8	1 3	A

【0098】【例10（実施例）】例2におけるソーダライムガラスの代わりに自動車用フロント合わせガラス

表面に表面処理剤1を同様に処理した後、該合わせガラスを自動車に装着した。この自動車を3ヶ月間実際に使

用して、フロント表面での汚れ、ほこりの付着状態、また、雨天時には水滴の付着状態を肉眼で観察した。

【0099】その結果、汚れ、ほこりの付着、水滴の付着による水垢の発生は見られず、まれにそれらの発生があってもティッシュペーパーを用いて軽く拭けば容易に除去できた。また、雨天時には、表面で水滴がはじかれ、走行による風圧との相互作用により水滴はすみやかに移動し、ワイパを使用することなく、視野が確保された。また、停車時においても水滴の転落性がよいので、10 水滴が自重により転落して、ワイパを用いなくても視野の確保が容易であった。さらに、未処理のフロント合わせガラスに付着する水滴が氷結するような環境下（0℃～-5℃）での走行テストにおいてフロントガラスでの氷結はまったく見られなかった。

【0100】【例11（実施例）】例10におけるフロント合わせガラスをサイドガラス、リアガラス、サイドミラーに変更して行ったところ、それぞれ例10と同様の効果が確認できた。

【0101】【例12（実施例）】すでに常用して3年経過した自動車用フロントガラスの表面を酸化セリウム水溶液で研磨し、水洗し乾燥し洗浄したフロント合わせ

ガラスを得た。例2におけるソーダライムガラスの代わりに該フロント合わせガラスを基板として例2と同様の方法で処理した。この自動車を用いて例10と同様の走行試験を実施したところ、同様の効果が確認された。

【0102】

【発明の効果】本発明の表面処理剤は、以下の優れた性質を基板表面に付与し、優れた効果が認められる。

（1）撥水性、水滴転落性に優れ、水のもたらし悪影響を排除でき、洗浄労力の省力化が図れる。

（2）撥水性、水滴転落性の効果持続性にも優れ、半永久的に使用できる。

（3）耐薬品性にも優れ、たとえば、海水が直接触れる船舶の透視野部に処理基材を使用できる。

【0103】（4）基板に特殊な前処理をしなくても効果を発揮するため、経済的に有利である。

（5）常温での塗布および乾燥で効果を発揮するため、修復剤等にも使用できる。また、種々の用途に応用できる。

（6）表面処理剤から形成される被膜は透明であるため、処理基材は、車両、船舶、航空機、または建築物等の透視野部に使用できる。